Ueber die

Einwirkung von sulfinsauren Salzen, Kaliumsulfhydrat, Kaliumcyanid u. Kaliumrhodanid auf Chloracetylderivate aromatischer Amidokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglichen Landesuniversität Rostock

vorgelegt von

Walter Grothe

aus Salzwedel.

ACAD. LAND. BIBL.

BERLIN C.

Druck von Denter & Nicolas.

Referent: Professor Dr. MICHAELIS.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium für pharmazeutische Chemie der Herzogl. Technischen Hochschule zu Braunschweig. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Medizinalrat Prof. Dr. Heinrich Beckurts, sowie auch dem Herrn Privatdozenten und Assistenten Prof. Dr. Julius Troeger für die mir von ihrer Seite zu teil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Als Chloracetylverbindungen von aromatischen und aliphatischen Amidoverbindungen finden wir in der Litteratur wohl charakterisierte Körper verzeichnet. So ist ein Chloracetylharnstoff, ferner Chloracetanilid und Chloracettoluidid bekannt. Diese in der Litteratur erwähnten Verbindungen sind in ihrem Verhalten gegen Reagentien noch wenig erforscht. Besonders von Interesse war es, das Verhalten des in der Acetylgruppe befindlichen Chloratomes auf seine grössere oder geringere Beweglichkeit zu prüfen.

Der Zweck nachstehender Arbeit war nun, diese Frage näher zu untersuchen. Um dieselbe möglichst weitgehend entscheiden zu können, wurde eine grössere Anzahl von Chloracetylverbindungen der aromatischen Reihe in den Kreis der Untersuchung gezogen. Bei der Prüfung, ob die Chloratome solcher Chloracetylderivate eines Austausches gegen anderweitige Atomkomplexe fähig sind, zeigte sich, dass, während die Einwirkung von sulfinsauren Salzen, Kaliumrhodanid, Kaliumsulfhydrat und Kaliumcyanid in den meisten Fällen ohne Schwierigkeit zuweilen schon in der Kälte von statten ging, ein Austausch von Chlor gegen Hydroxyl nicht gelingen wollte. Sowohl in wässeriger als auch in alkoholischer Lösung vermochte feuchtes Silberoxyd bei gewöhnlichem Druck nicht zu reagieren, auch Wasser mit und ohne Silberoxyd bei erhöhtem Druck gestatteten diesen Austausch nicht, sondern hatten nur eine Abspaltung der Säuregruppe zur Folge.

Im Nachstehenden soll nun über die Darstellung der Chloracetylverbindungen, sowie über einige Derivate derselben berichtet werden. Hinsichtlich der Cyanverbindungen, welche durch Umsetzung mittelst Kaliumcyanid gewonnen wurden, sei noch erwähnt, dass einige davon bereits bekannt waren, allerdings auf andere Weise dargestellt sind, nämlich durch Einwirkung von Cyanessigsäure auf aromatische Amine.

Die bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf die Chloracetylverbindungen gewonnenen Thioäther wurden in ihrem Verhalten gegen oxydierende Agentien, die bei der Umsetzung mit sulfinsaurem Salz resultierenden Sulfonverbindungen auf ihre Verseifbarkeit geprüft.

Experimenteller Teil.

I. Chloracetylderivate aromatischer Amidoverbindungen.

Dieselben wurden durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf äquivalente Mengen der betreffenden Amidoverbindung und Monochloressigsäure dargestellt. Beim Mischen der Amidoverbindung mit Chloressigsäure wurde für gute Kühlung gesorgt; das erhaltene feste Salz wurde dann zur weiteren Ueberführung in die entsprechende Chloracetylverbindung in fein zerriebenem Zustande mit überschüssigem Phosphorpentoxyd gemischt. Die hierbei auftretende Reaktionswärme bedingt sehr bald eine Verflüssigung des Gemisches und liefert ein Produkt von anscheinend gleichmässiger Beschaffenheit, welches beim Erkalten erstarrt. Der in einer allgemeinen Gleichung ausgedrückte Vorgang dieser Reaktion ist folgender:

$$R \cdot NH_2 + CH_2 \cdot Cl \cdot COOH - H_2O = R \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl.$$

Aus diesem meist bräunlich gefärbten Rohprodukt erhält man dann durch Ausziehen mit einem geeigneten Lösungsmittel und Umkrystallisieren, zuweilen unter Zusatz von Tierkohle, die reinen Chloracetylverbindungen.

Chloracetanilid

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl.$$

Das aus dem Anilin gewonnene Chloracetylderivat ist bereits bekannt; es wurde von Cech[1]) nach dem geschilderten Verfahren dargestellt, ist auch von P. Meyer[2]) und Tommasi[3]) durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Anilin erhalten worden. Das für die folgende Arbeit nach der Methode von Cech erhaltene Produkt erwies sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes als identisch mit dem von obigen Autoren beschriebenem.

Chloracet-o-toluid

$$o : C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2Cl \end{matrix}.$$

Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle feine Krystallnadeln, welche bei 111° schmelzen.

Die nachstehenden Analysen bestätigen die Reinheit des Körpers.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 10, 1376.
[2]) Ebenda 8, 1152.
[3]) Bulletin 19, 400.

I. 0,1708 g Substanz gaben 0,3682 g CO_2 = 0,1004 g C = 58,78 % C und 0,0914 g H_2O = 0,0101 g H = 5,94 % H.

II. 0,2136 g Substanz gaben 0,169 g AgCl = 0,0419 g Cl = 19,66 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_7H_7NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$:			Gefunden: I.	II.
C_9	= 108	= 58,85 %	58,78 %	—
H_{10}	= 10	= 5,44 „	5,94 „	—
N	= 14	= 7,62 „	—	—
O	= 16	= 8,71 „	—	—
Cl	= 35,5	= 19,38 „	—	19,66 %
	183,5	100,00 %.		

Der Körper ist identisch mit dem von Abenius und Widmann[1]) durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf o-Toluidin gewonnenen.

Chloracet-p-toluidid

$$p:C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH\cdot CO\cdot CH_2Cl\end{matrix}.$$

Die aus Chloressigsäure, p-Toluidin und Phosphorpentoxyd dargestellte Verbindung bildet farblose, bei 164° schmelzende Nadeln, welche auf der Haut lästiges Brennen verursachen.

Analysen:

I. 0,1626 g Substanz gaben 0,3496 g CO_2 = 0,0953 g C = 58,63 % C und 0,0848 g H_2O = 0,0094 g H = 5,79 % H.

II. 0,1856 g Substanz gaben 0,144 g AgCl = 0,03572 g Cl = 19,24 % Cl.

Die Formel $C_9H_{10}NOCl$ verlangt 58,85 % C, 5,44 % H, 19,38 % Cl.

Gefunden wurde: I. 58,63 % C, 5,79 % H. II. 19,24 % Cl.

Das Chloracet-p-toluidid ist bereits von Tommasi[2]) analog der Orthoverbindung und von Eckenroth und Donner[3]) durch 2stündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. p-Toluidin und 2 Mol. Monochloressigsäure auf 80—90° dargestellt worden. Genannte Verfasser geben den Schmelzpunkt 162° an.

Chloracet-o(α)-xylidid

$$o(\alpha):C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH\cdot CO\cdot CH_2Cl\end{matrix}.$$

Die Verbindung wurde aus dem asymmetrischen o-Xylidin, Chloressigsäure und Phosphorpentoxyd dargestellt. Sie krystallisiert aus

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 38, 299.
[2]) Ber. 8, 1154.
[3]) Ber. 23, 3287.

verdünntem Alkohol in weissen, dünnen Nadeln, welche bei 109° schmelzen. Aus konzentrierter Lösung scheiden sich ziemlich derbe, glänzende Krystallschuppen ab. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigäther, wenig löslich in heissem Wasser.

Analysen:

I. 0,1684 g Substanz gaben 0,3756 g CO_2 = 0,1024 g C = 60,80 % C und 0,0962 g H_2O = 0,0107 g H = 6,34 % H.

II. 0,2012 g Substanz gaben 0,145 g AgCl = 0,0357 g Cl = 17,74 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{12}NOCl$:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120	= 60,75 %	60,80 % C	—
H_{12}	= 12	= 6,07 „	6,34 „ H	—
N	= 14	= 7,08 „	—	—
O	= 16	= 8,13 „	—	—
Cl	= 35,50	= 17,97 „	—	17,74 % Cl
	197,5	100,00 %.		

Chloracet-p-xylidid

$$p: C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2Cl \end{matrix}.$$

Das analog der Orthoverbindung gewonnene Chloracet-p-xylidid scheidet sich aus verdünntem Alkohol in langen weissen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche bei 153° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Aether, Eisessig, Ligroin und Essigäther, weniger leicht in Alkohol, und sind unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1822 g Substanz gaben 0,4076 g CO_2 = 0,111 g C = 60,97 % C und 0,103 g H_2O = 0,0114 g H = 6,27 % H.

II. 0,1986 g Substanz gaben 0,1438 g AgCl = 0,03567 g Cl = 17,95 % Cl.

Die der Formel $C_{10}H_{12}NOCl$ entsprechenden Werte sind: 60,75 % C, 6,04 % H, 17,97 % Cl. Die Analyse ergab: I. 60,97 % C, 6,27 % H. II. 17,95 % Cl.

Chloracet-p-phenetidid

$$p: C_6H_4 < \begin{matrix} O \cdot C_2H_5 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2Cl \end{matrix}.$$

Die Verbindung wurde durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von p-Phenetidin und Chloressigsäure erhalten. In diesem Falle machte die Reinigung des Rohproduktes insofern Schwierigkeiten, als demselben rotgefärbte, schmierige Nebenprodukte hartnäckig anhafteten, sodass der reine Körper erst nach wiederholtem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle erhalten werden konnte. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert derselbe in glänzenden, rein weissen Nadeln, welche bei 148° schmelzen. Aether, Eisessig, Essigäther, Aethylalkohol lösen die Verbindung reichlich, während Wasser auch in der Hitze nur wenig aufnimmt.

Analysen:

I. 0,1814 g Substanz gaben 0,375 g CO_2 = 0,1022 g C = 56,37 % C und 0,0895 g H_2O = 0,0099 g H = 5,48 % H.

II. 0,2374 g Substanz gaben 0,161 g AgCl = 0,0399 g Cl = 16,82 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{12}NO_2Cl$:			Gefunden: I.	II.
C_{10} = 120	=	56,20 %	56,37 %	—
H_{12} = 12	=	5,62 „	5,48 „	—
N = 14	=	6,55 „	—	—
O_2 = 32	=	14,98 „	—	—
Cl = 35,5	=	16,65 „	—	16,82 %
213,5		100,00 %.		

Chloracetmethylanilid.

$$C_6H_5N{<}\begin{matrix}CH_3\\CO\cdot CH_2Cl\end{matrix}.$$

Diese Verbindung war nach dem bisher angewendetem Verfahren mit Phosphorpentoxyd und chloressigsaurem Methylanilin nicht zu erhalten, indem bei den unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchen stets ölige, nicht krystallinisch zu erhaltende Produkte entstanden. Es wurde daher der zweite oben angedeutete Weg eingeschlagen und in das gut gekühlte Methylanilin nach und nach die berechnete Menge Chloracetylchlorid eingetragen. Nach weiterem halbstündigem Erhitzen im Wasserbade erstarrte dann das zuerst ölige Reaktionsprodukt zu einem krystallinischen Kuchen, der durch Absaugen auf Thonplatten möglichst von geringen, schmierigen Beimengungen befreit und dann wiederholt mit reichlichen Mengen Wasser ausgekocht wurde. Das trübe Filtrat schied nach längerem Stehen sehr schön ausgebildete, oft über 1 cm lange, glänzende, spröde Nadeln aus, welche bei 70° schmolzen. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, schwer löslich in Aether, Benzol und heissem Wasser.

Analysen:

I. 0,1716 g Substanz gaben 0,372 g CO_2 = 0,1014 g C = 59,10 % C und 0,091 g H_2O = 0,010 g H = 5,87 % H.

II. 0,2102 g Substanz gaben 0,1622 g AgCl = 0,04023 Cl = 19,14 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{10}NOCl$:			Gefunden: I.	II.
C_9 = 108	=	58,85 %	59,10 %	—
H_{10} = 10	=	5,44 „	5,87 „	—
N = 14	=	7,62 „	—	—
O = 16	=	8,71 „	—	—
Cl = 35,5	=	19,38 „	—	19,14 %
183,5		100,00 %.		

Wie die obigen Ausführungen und Analysenwerte zeigen, gelang es ausser beim Methylanilin in allen Fällen die betreffende Chloracetylverbindung durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das chloressigsaure Salz des Amidokörpers darzustellen. Trotzdem wurde aber zur Gewinnung grösserer Mengen, wie sie für die Arbeit nötig waren, die Darstellung mit Hilfe von Chloracetylchlorid vorgezogen. Hierbei wurde das Chloracetylchlorid in Benzol gelöst und in die Benzollösung des Amidokörpers unter Umrühren und guter Kühlung eingetragen. Es stellte sich nämlich heraus, dass bei Anwendung des ersten Verfahrens die Temperatur nicht in erforderlicher Weise geregelt werden konnte, sodass die Reaktion unter teilweiser Zersetzung des gebildeten Körpers verlief, wodurch nicht nur die Ausbeute wesentlich verringert, sondern auch die Reinigung erschwert wurde.

II. Einwirkung von benzolsulfinsaurem und p:toluolsulfinsaurem Salz auf die Chloracetylanilide.

Dass in den oben beschriebenen Chloracetylverbindungen das Chloratom eines leichten Austausches fähig ist, zeigt das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber den Alkalisalzen aromatischer Sulfinsäuren. Um einen solchen Austausch des Chloratoms gegen den Phenyl- oder Tolylsulfonrest zu bewirken, wurde die in Alkohol gelöste Chloracetylverbindung mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von benzolsulfinsaurem resp. p:toluolsulfinsaurem Natrium in geringem Ueberschuss 2 bis 3 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Eine nach kurzer Zeit eintretende Abscheidung von Chlornatrium zeigte den Eintritt der Reaktion an, nach deren Beendigung die meist etwas bräunlich gefärbte Lösung abfiltriert und zur Krystallisation gestellt, auch wohl vorher erst eingeengt wurde. Die abgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt, mit Wasser zur Entfernung von etwa anhaftendem, sulfinsaurem Salz gewaschen und aus einem geeigneten Lösungsmittel zuweilen unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Folgende allgemein giltige Gleichung veranschaulicht die Umsetzung zwischen dem Chloracetylderivat und dem sulfinsaurem Natrium:

$$C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2Cl + R \cdot SO_2 \cdot Na = C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot R + NaCl.$$

Phenylsulfonacetanilid

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5.$$

Nach dem obigen, allgemein giltigen Verfahren aus benzolsulfinsaurem Natrium und Chloracetanilid dargestellt, stellt die Verbindung lange, seidenglänzende, konzentrisch gruppierte, weisse Nadeln dar, welche bei 142° schmelzen. Sie sind wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Benzol.

Analysen:

I. 0,184 g Substanz gaben 0,4135 g CO_2 = 0,1127 g C = 61,25 % C und 0,0832 g H_2O = 0,00924 g H = 5,02 % H.

II. 0,1984 g Substanz gaben bei 27° C. und 759 mm Barometerstand 9 ccm feuchten Stickstoff = 5,00 % N.

III. 0,2301 g Substanz gaben 0,1986 g $BaSO_4$ = 0,02727 g S = 11,84 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}NO_3S$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{14}	= 168 =	61,09 %	61,25 %	—	—
H_{13}	= 13 =	4,72 „	5,02 „	—	—
N	= 14 =	5,09 „	—	5,0 %	—
O_3	= 48 =	17,47 „	—	—	—
S	= 32 =	11,63 „	—	—	11,84 %
	275	100,00 %.			

p-Tolylsulfonacetanilid

$C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(CH_3)$.

Die Verbindung wird wie die vorige und die folgenden durch Umsetzen der Chloracetylverbindung mit dem sulfinsaurem Salz dargestellt. Sie bildet dünne, glänzende, bei 168° schmelzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht in Essigäther und Eisessig löslich sind.

Analysen:

I. 0,1654 g Substanz gaben 0,3796 g CO_2 = 0,1035 g C = 62,59 % C und 0,0815 g H_2O = 0,00906 g H = 5,48 % H.

II. 0,2272 g Substanz gaben bei 27° und 762 mm Barometerstand 10 ccm feuchten Stickstoff = 4,87 % N.

III. 0,257 g Substanz gaben 0,21 g $BaSO_4$ = 0,02884 g S = 11,20 % S.

Berechnet für die Formel $C_{15}H_{15}NO_3S$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{15}	= 180 =	62,28 %	62,59 %	—	—
H_{15}	= 15 =	5,19 „	5,48 „	—	—
N	= 14 =	4,84 „	—	4,87 %	—
O_3	= 48 =	16,62 „	—	—	—
S	= 32 =	11,07 „	—	—	11,20 %
	289	100,00 %.			

Phenylsulfonacet-o-toluidid

$o : C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 C_6H_5 \end{matrix}$.

Der Körper krystallisiert aus verdünntem Alkohol in dünnen, seidenglänzenden, weissen Nadeln, welche bei 150° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Aether, leichter löslich in Alkohol, Benzol, Essigäther, Eisessig und Ligroin.

Analysen:

I. 0,1838 g Substanz gaben 0,417 g CO_2 = 0,1137 g C = 61,87 % C und 0,0924 g H_2O = 0,0102 g H = 5,57 % H.

II. 0,2772 g Substanz gaben bei 27° und 758 mm Barometerstand 12,5 ccm Stickstoff = 4,96 % N.

III. 0,2256 g Substanz gaben 0,1806 g $BaSO_4$ = 0,0248 g S = 10,99 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{15}NO_3S$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{15} = 180 =	62,24 %		61,87 %	—	—
H_{15} = 15 =	5,19 „		5,57 „	—	—
N = 14 =	4,84 „		—	4,96 %	—
O_3 = 48 =	16,66 „		—	—	—
S = 32 =	11,07 „		—	—	10,99 %
289	100,00 %.				

p-Tolylsulfonacet-o-toluidid

$$o:C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_7H_7.\end{matrix}$$

Scheidet sich aus möglichst verdünnten alkoholischen Lösungen in sehr schön ausgebildeten, langen, glänzenden, spröden Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt. Es ist nicht löslich in Wasser, schwer löslich in Aether, wird aber von den übrigen Lösungsmitteln leicht aufgenommen.

Analysen:

I. 0,1929 g Substanz gaben 0,449 g CO_2 = 0,1224 g C = 63,47 % C und 0,1029 g H_2O = 0,0114 g H = 5,92 % H.

II. 0,1856 g Substanz gaben 0,1472 g $BaSO_4$ = 0,0202 g S = 10,83 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{17}SNO_3$:			Gefunden: I.	II.
C_{16} = 192 =	63,36 %		63,47 %	—
H_{17} = 17 =	5,61 „		5,92 „	—
S = 32 =	10,56 „		—	10,83 %
N = 14 =	4,63 „		—	—
O_3 = 48 =	15,84 „		—	—
303	100,00 %.			

Phenylsulfonacet-p-toluidid

$$p:C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2C_6H_5.\end{matrix}$$

Dasselbe krystallisiert aus verdünnter alkoholischer Lösung in Form farbloser, spröder, büschelig angeordneter Nadeln, welche bei 153° schmelzen. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, Essigäther.

Analysen:

I. 0,1736 g Substanz gaben 0,395 g CO_2 = 0,1077 g C = 62,05 % C und 0,0828 g H_2O = 0,0092 g H = 5,29 % H.

II. 0,2234 g Substanz gaben 0,1795 g $BaSO_4$ = 0,02465 g S = 11,03 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{15}NO_3S$:			Gefunden: I.	II.
C_{15} = 180	=	62,24 %	62,05 %	—
H_{15} = 15	=	5,19 „	5,29 „	—
N = 14	=	4,87 „	—	—
O_3 = 48	=	16,63 „	—	—
S = 32	=	11,07 „	—	11,03 %
289		100,00 %.		

p-Tolylsulfonacet-p-toluidid

$$p:C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_7H_7\end{matrix}.$$

Feine, glänzend weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 157°. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Benzol, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroin.

Analysen:

I. 0,1592 g Substanz gaben 0,3699 g CO_2 = 0,1009 g C = 63,36 % C und 0,0824 g H_2O = 0,00915 g H = 5,75 % H.

II. 0,2288 g Substanz gaben bei 21° und 759 mm Barometerstand 10 ccm Stickstoff = 4,95 % N.

Die schon bei der o-Verbindung ausführlicher bezeichneten Werte sind für die Formel $C_{16}H_{17}SNO_3$ = 63,36 % C, 5,61 % H, 4,62 % N; die Analyse gab I. 63,36 % C und 5,75 % H, II. 4,95 % N.

Phenylsulfonacet-o-xylidid

$$o:C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH\cdot CO\,CH_2\cdot SO_2\,C_6H_5\end{matrix}.$$

Aus alkoholischer Lösung erhält man die Verbindung in feinen weissen Nadeln, welche bei 141° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

Analysen:

I. 0,1754 g Substanz gaben 0,408 g CO_2 = 0,1112 g C = 63,39 % C und 0,0908 g H_2O = 0,01009 g H = 5,75 % H.

II. 0,2301 g Substanz gaben 0,172 g $BaSO_4$ = 0,0236 g S = 10,26 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{17}NO_3S$:			Gefunden: I.	II.
C_{16} = 192	=	63,36 %	63,39 %	—
H_{17} = 17	=	5,62 „	5,75 „	—
N = 14	=	4,62 „	—	—
O_3 = 48	=	15,84 „	—	—
S = 32	=	10,56 „	—	10,27 %
303		100,00 %.		

p-Tolylsulfonacet-o-xylidid

$$o: C_6H_3 < \begin{matrix}(CH_3)_2 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 C_7 H_7\end{matrix}.$$

Feine, weisse, bei 153—154° schmelzende Nadeln, welche in Wasser, Aether und Ligroin unlöslich sind, sich aber leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol lösen.

Analysen:

I. 0,1875 g Substanz gaben 0,4435 g CO_2 = 0,1209 g C = 64,51 % C und 0,1029 g H_2O = 0,0114 g H = 6,10 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{19}NO_3S$:			Gefunden: I.
C_{17}	= 204 =	64,35 %	64,51 %
H_{19}	= 19 =	5,99 „	6,10 „
N	= 14 =	4,41 „	—
O_3	= 48 =	15,16 „	—
S	= 32 =	10,09 „	—
	317	100,00 %.	

Phenylsulfonacet-p-xylidid

$$p: C_6H_3 < \begin{matrix}(CH_3)_2 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2 SO_2 C_6 H_5\end{matrix}.$$

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in spröden, konzentrisch gruppierten, farblosen Nadeln, welche bei 143° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln.

Analysen:

I. 0,1834 g Substanz gaben 0,4243 g CO_2 = 0,1157 g C = 63,09 % C und 0,0912 g H_2O = 0,0101 g H = 5,52 % H.

Entsprechend der gleichen Verbindung des o-Xylidins enthält die unitäre Formel $C_{16}H_{17}NO_3S$ 63,36 % C u. 5,61 % H. Die Analyse ergab I. 63,09 % C und 5,52 % H.

p-Tolylsulfonacet-p-xylidid

$$p: C_6H_3 < \begin{matrix}(CH_3)_2 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7 H_7\end{matrix}.$$

Man erhält diesen Körper durch Umkrystallisieren aus Alkohol in rein weissen, sehr leichten Nadeln vom Schmelzpunkte 160°. Sie lösen sich nicht in Wasser, schwer auch in Alkohol und Aether, während Eisessig, Benzol, Essigäther reichlich davon aufnehmen.

Analysen:

I. 0,1928 g Substanz gaben 0,456 g CO_2 = 0,1243 g C = 64,60 % C und 0,1106 g H_2O = 0,01228 g H = 6,37 % H.

II. 0,2756 g Substanz gaben bei 24° und 760 mm Barometerstand 10,3 ccm feuchten Stickstoff = 4,15 % N.

III. 0,2172 g Substanz gaben 0,1624 g $BaSO_4$ = 0,0223 g S = 10,26 % S.

Wie bei der gleichen Verbindung des o-Xylidins ausgeführt wurde, enthält die unitäre Formel $C_{17}H_{19}NO_3S$ = 64,35 % C, 5,99 % H, 4,41 % N, 10,09 % S. Die Analyse ergab: I. 64,60 % C und 6,37 % H, II. 4,15 % N, III. 10,26 % S.

Phenylsulfonacet-p-phenetidid

$$p: C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2C_6H_5 \end{matrix}.$$

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in weissen, gut ausgebildeten Nadeln, welche bei 151° schmelzen. Dieselben sind in heissem Wasser, Alkohol und Ligroin schwer löslich, leicht löslich in Eisessig, Aether, Essigester.

Analysen:

I. 0,1964 g Substanz gaben 0,4325 g CO_2 = 0,118 g C = 60,06 % C und 0,0978 g H_2O = 0,01086 g H = 5,53 % H.

II. 0,2434 g Substanz gaben 0,1785 g $BaSO_4$ = 0,0245 g S = 10,07 %.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{17}NSO_4$:			Gefunden: I.	II.
C_{16}	= 192 =	60,18 %	60,06 %	—
H_{17}	= 17 =	5,34 „	5,53 „	—
N	= 14 =	4,35 „	—	—
S	= 32 =	10,03 „	—	10,07 %
O_4	= 64 =	20,10 „	—	—
	319	100,00 %.		

p-Tolylsulfonacet-p-phenetidid

$$p: C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7 \end{matrix}.$$

Analog der Phenylverbindung dargestellt, bildet der Körper leichte, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 156°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Analysen:

I. 0,1828 g Substanz gaben 0,4088 g CO_2 = 0,1115 g C = 60,99 % C und 0,0936 g H_2O = 0,0104 g H = 5,68 % H.

II. 0,243 g Substanz gaben 0,1734 g $BaSO_4$ = 0,0238 g S = 9,79 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{19}O_4NS$:			Gefunden: I.	II.
C_{17}	= 204 =	61,26 %	60,99 %	—
H_{19}	= 19 =	5,70 „	5,68 „	—
O_4	= 64 =	19,24 „	—	—
N	= 14 =	4,20 „	—	—
S	= 32 =	9,60 „	—	9,79 %
	333	100,00 %.		

Phenylsulfonacetmethylanilid

$$C_6H_5 \cdot N{<}\begin{matrix}CH_3\\CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}.$$

Die bei der Umsetzung von Chloracetmethylanilid mit benzolsulfinsaurem Natrium erhaltene Lösung schied auch nach längerem Stehen keine Krystalle ab. Sie wurde daher eingedunstet, und der hinterbliebene ölige Rückstand mit Wasser solange durchgearbeitet, bis er fest und krystallinisch geworden war. Der so erhaltene, noch braun gefärbte Körper konnte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten werden. Er bildet ziemlich derbe, glänzende, farblose, plattgedrückte monokline Säulen vom Schmelzpunkt 125°. In Wasser ist er unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester.

Analysen:

I. 0,188 g Substanz gaben 0,4296 g CO_2 = 0,117 g C = 62,31 % C und 0,0923 g H_2O = 0,01025 g H = 5,45 % H.

II. 0,2738 g Substanz gaben 0,224 g $BaSO_4$ = 0,0307 g S = 11,23 % S.

Die für die beiden isomeren Verbindungen des Toluidins schon oben ausführlich angeführten Werte der unitären Formel $C_{15}H_{15}NO_3S$ sind: 62,28 % C, 5,19 % H, 11,07 % S. Die Analyse ergab: I. 62,31 % C, 5,45 % H, II. 11,23 % S.

p-Tolylsulfonacetmethylanilid

$$p{:}C_6H_5 \cdot N{<}\begin{matrix}CH_3\\CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 C_7H_7\end{matrix}.$$

In gleicher Weise wie die Phenylverbindung erhalten, krystallisiert der Körper in derben, gut ausgebildeten, monoklinen Säulen, welche bei 112° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der Phenylverbindung.

Analysen:

I. 0,1972 g Substanz gaben 0,457 g CO_2 = 0,1247 g C = 63,23 % C und 0,1042 g H_2O = 0,0115 g H = 5,86 % H.

II. 0,2128 g Substanz gaben 0,1635 g $BaSO_4$ = 0,02245 g S = 10,54 % S.

Analog den isomeren Tolylsulfonverbindungen der Toluidine entsprechen der unitären Formel $C_{16}H_{17}NSO_3$ die Werte: 63,36 % C, 5,61 % H, 10,56 % S. Gefunden wurde: I. 63,23 % C und 5,86 % H, II. 10,54 % S.

III. Verhalten der Phenyl- und p-Tolylsulfonacetylanilide gegen Kaliumhydroxyd.

Wie die vorstehenden Ausführungen zeigen, stellen die beschriebenen Phenyl- und p-Tolylsulfonacetylderivate sämtlich wohl charakterisierte, gut krystallisierende Körper dar. Es war nun von

Interesse zu erfahren, in welcher Weise dieselben durch alkoholisches Kali gespalten werden. In der Hauptsache waren hier theoretisch zwei Möglichkeiten vorauszusehen. In dem einen Falle hatte man neben dem freien Amidokörper ein Sulfon zu erwarten, im anderen eine Abspaltung des Sulfonrestes als sulfinsaures Salz unter gleichzeitiger Bildung eines Ketonalkohols. Diese beiden Möglichkeiten würden folgende allgemeine Gleichungen ausdrücken:

I. $R \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 R_1 + 2\,KOH = R \cdot NH_2 + CH_3 \cdot SO_2 \cdot R_1 + K_2CO_3$.
II. $R \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 R_1 + KOH = R \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH + R_1 \cdot SO_2 \cdot K$.

Aus dem nachfolgenden experimentellen Material ist zu ersehen, dass die Zersetzung sich nur im Sinne der ersten Gleichung abspielt. Der Spaltungsprozess selbst wurde in der Weise ausgeführt, dass man die in Frage stehenden Verbindungen mit 10 % alkoholischer Aetzkalilösung drei bis fünf Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt und nach dem Einengen der Lösung mit Wasser das Sulfon abscheidet. In den meisten Fällen erhielt man so das Sulfon direkt als festen Körper, der durch Umkrystallisieren leicht rein zu erhalten war. Anderenfalls wurde das abgeschiedene, ölige Produkt im Scheidetrichter von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, in Aether aufgenommen und mit Kohle entfärbt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb dann das Sulfon in fester Form zurück und konnte leicht völlig gereinigt werden. Die alkalische, vom Sulfon abfiltrierte, mit Säuren aufbrausende Flüssigkeit wurde ebenfalls ausgeäthert und hinterblieb nach dem Abdunsten des Aethers der betreffende Amidokörper als Rückstand, dessen Identität durch geeignete Reaktionen festgestellt wurde. Die Spaltung gelang in gleicher Weise bei allen dargestellten Phenyl- und Tolylsulfonacetylverbindungen. Hierbei ergaben die Phenylsulfonderivate des Acetanilids, der beiden Acettoluide, der beiden Acetxylidide, des Acetmonomethylanilids und des Acetparaphenetidids als Spaltungsprodukt das „Methylphenylsulfon“ vom Schmelzpunkt 88°, die entsprechenden p-Tolylsulfonderivate der genannten Acetverbindungen das „p-Tolylmethylsulfon“ vom Schmelzpunkt 86—87°.

Diese Sulfone wurden durch Bestimmung ihres Schmelzpunktes erkannt, ausserdem in einem Falle beim p-Tolylmethylsulfon die Reinheit durch eine Elementaranalyse bestätigt.

Methyl-p-tolylsulfon
$CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$.

Analysen:

I. 0,187 g Substanz gaben 0,3865 g CO_2 = 0,1054 g C = 56,37 % C und 0,0996 g H_2O = 0,01106 g H = 5,91 % H.

II. 0,1864 g Substanz gaben 0,2592 g $BaSO_4$ = 0,03559 g S = 19,09 % S.

Berechnet auf die Formel $C_8H_{10}SO_2$:			Gefunden: I.	II.
C_8	= 96 =	56,48 %	56,37 %	—
H_{10}	= 10 =	5,88 „	5,91 „	—
S	= 32 =	18,82 „	—	19,09 %
O_2	= 32 =	18,82 „	—	—
	170	100,00 %.		

IV. Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf die chloracetylierten Anilide.

Da in den Chloracetylverbindungen das Chloratom sehr leicht beweglich schien, so wurde auch der Austausch gegen andere Gruppen versucht. Als zu diesem Zwecke die Chloracetylverbindungen mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung behandelt wurden, trat nicht, wie zu erwarten war, der Ersatz des Chloratoms durch die Gruppe SH, also Bildung von Derivaten der Thioglykolsäure ein, sondern in allen Fällen wurden unter Entwickelung von H_2S nur Sulfide erhalten. Der Prozess verlief glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,R{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}CH_2Cl + 2\,KSH = (R{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}CH_2)_2{\cdot}S + 2\,KCl + H_2S.$$

Die gebildeten Verbindungen sind aufzufassen als Derivate der Thiodiglykolsäure $S<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH,\end{matrix}$ in welcher das Hydroxyl der beiden Karboxylgruppen durch Reste des betreffenden Amidokörpers ersetzt ist. Die Reaktion wurde in folgender Weise ausgeführt.

Trägt man in die alkoholische Lösung der Chloracetylverbindung nach und nach alkoholische Kaliumsulfhydratlösung in geringem Ueberschuss ein, so zeigt schon in der Kälte eine Abscheidung von Chlorkalium und der Geruch nach Schwefelwasserstoff den Beginn der Reaktion an. Dieselbe wurde durch etwa halbstündiges Erhitzen im Wasserbade zu Ende geführt und hierbei eine lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas beobachtet. Beim Erkalten scheidet sich das in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche Reaktionsprodukt ab, indem die ganze Mischung zu einem Krystallbrei erstarrt. Der gebildete Körper wird dann durch Auswaschen vom überschüssigen Kaliumsulfhydrat und dem beigemengten Chlorkalium befreit und durch Umkrystallisieren rein gewonnen.

Thiodiglykolsäuredianilid

$(C_6H_5NH{\cdot}CO\,CH_2)_2{\cdot}S.$

Bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloracetanilid erhält man die Verbindung durch Umkrystallisieren aus Alkohol in

langen, weissen, sehr leichten Nadeln, die bei 169° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester.

Analysen:

I. 0,1938 g Substanz gaben 0,456 g CO_2 = 0,1243 g C = 64,11 % C und 0,0979 g H_2O = 0,01087 g H = 5,61 % H.

II. 0,222 g Substanz gaben 0,1722 g $BaSO_4$ = 0,02365 g S = 10,65 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{16}N_2SO_2$:			Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{16} = 192 =	64,00 %		64,11 %	—
H_{16} = 16 =	5,33 „		5,61 „	—
N_2 = 28 =	9,35 „		—	—
O_2 = 32 =	10,66 „		—	—
S = 32 =	10,66 „		—	10,65 %
300	100,00 %.			

Die Verbindung ist identisch mit dem von Anschütz[1]) und Biernaux durch Einwirkung von Thiodiglykolsäurechlorid auf Anilin gewonnenen Produkte, für welches die Verfasser den Schmelzpunkt 168° angaben.

Thiodiglykolsäuredi-o-toluidid

$$\left[o : C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH\,CO\,CH_2 \end{matrix}\right]_2 S.$$

Aus verdünntem Eisessig krystallisiert die Verbindung in weissen, warzenförmig angeordneten Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 190°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol, leichter in heissem Eisessig, Benzol, Essigäther.

Analysen:

I. 0,1687 g Substanz gaben 0,406 g CO_2 = 0,1107 g C = 65,63 % C und 0,0972 g H_2O = 0,0108 g H = 6,41 % H.

II. 0,2961 g Substanz gaben 0,2133 g $BaSO_4$ = 0,02929 g S = 9,89 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{20}N_2SO_2$:			Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{18} = 216 =	65,85 %		65,63 %	—
H_{20} = 20 =	6,09 „		6,41 „	—
N_2 = 28 =	8,56 „		—	—
O_2 = 32 =	9,75 „		—	—
S = 32 =	9,75 „		—	9,89 %
328	100,00 %.			

[1]) Annal. 273, 71.

Thiodiglykolsäuredi-p-toluidid

$$\left[p : C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH\,CO\,CH_2 \end{matrix}\right]_2 S.$$

Aus schwach verdünntem Eisessig krystallisiert der Körper in feinen, weissen, bei 194° schmelzenden Nädelchen, die in Wasser unlöslich, auch in Aether und Alkohol wenig löslich, leichter aber in warmem Eisessig und Essigester löslich sind.

Analysen:

I. 0,1768 g Substanz gaben 0,426 g CO_2 = 0,1161 g C = 65,71 % C und 0,1002 g H_2O = 0,01113 g H = 6,29 % H.

II. 0,2288 g Substanz gaben 0,1645 g $BaSO_4$ = 0,0226 g S = 9,87 % S.

III. 0,1708 g Substanz gaben bei 18° und 746 mm Barometerstand 12,8 ccm Stickstoff = 8,49 % N.

Nach den Berechnungen bei der entsprechenden o: Verbindung enthält die unitäre Formel $C_{18}H_{20}SN_2O_2$ 65,85 % C, 6,09 % H, 9,75 % S und 8,56 % N.

Die Analysenwerte waren: I. 65,71 % C und 6,29 % H; II. 9,87 % S; III. 8,49 % N.

Thiodiglykolsäuredi-o-xylidid

$$\left[o(\alpha) : C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ NH \cdot CO\,CH_2 \end{matrix}\right]_2 \cdot S.$$

Aus heissem Alkohol rein erhalten, bildet es feine, weisse, verfilzte, leichte Nadeln vom Schmelzpunkt 194°. Löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1838 g Substanz gaben 0,4525 g CO_2 = 0,1234 g C = 67,14 % C und 0,1136 g H_2O = 0,0126 g H = 6,81 % H.

II. 0,2536 g Substanz gaben 0,1684 g $BaSO_4$ = 0,0231 g S = 9,11 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2S$:			Gefunden: I.	II.
C_{20} =	240 =	67,41 %	67,14 %	—
H_{24} =	24 =	6,74 „	6,81 „	—
N_2 =	28 =	7,89 „	—	—
O_2 =	32 =	8,98 „	—	—
S =	32 =	8,98 „	—	9,11 %
	356	100,00 %.		

Thiodiglykolsäuredi-p-xylidid

$$\left[p : C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ NH \cdot CO\,CH_2 \end{matrix}\right]_2 \cdot S.$$

Aus alkoholischer Lösung scheidet sich die Verbindung in weissen, feinen Nadeln ab, welche bei 210° schmelzen. In Alkohol und Essigester sind dieselben schwer löslich, leichter in Eisessig beim Erwärmen, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,193 g Substanz gaben 0,4787 g CO_2 = 0,1305 g C = 67,61 % C und 0,1218 g H_2O = 0,0135 g H = 7,01 % H.

II. 0,1635 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm Barometerstand 11 ccm feuchten Stickstoff = 7,70 % N.

III. 0,248 g Substanz gaben 0,1675 g $BaSO_4$ = 0,023 g S = 9,26 % S.

Wie die oben angeführten Werte der o:Verbindung zeigen, enthält die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2S$ 67,41 % C, 6,74 % H, 7,89 % N und 8,98 % S.

Gefunden wurden: I. 67,61 % C und 7,01 % H; II. 7,70 % N; III. 9,26 % S.

Thiodiglykolsäuredi-p-phenetidid

$$\left[p : C_6H_4 < \begin{matrix} O . C_2H_5 \\ NH . CO . CH_2 \end{matrix}\right]_2 . S.$$

Aus Alkohol oder wenig verdünntem Eisessig erhält man den Körper in schönen weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 221°. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester.

Analysen:

I. 0,1786 g Substanz gaben 0,406 g CO_2 = 0,1107 g C = 61,99 % C und 0,1012 g H_2O = 0,01124 g H = 6,29 % H.

II. 0,1914 g Substanz gaben bei 18° und 753 mm Barometerstand 12 ccm feuchten Stickstoff = 7,22 % N.

III. 0,2358 g Substanz gaben 0,1453 g $BaSO_4$ = 0,0199 g S = 8,46 % S.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_4S$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{20} = 240	=	61,85 %	61,99 %	—	—
H_{24} = 24	=	6,18 „	6,29 „	—	—
N_2 = 28	=	7,22 „	—	7,22 %	—
O_4 = 64	=	16,51 „	—	—	—
S = 32	=	8,24 „	—	—	8,46 %
388		100,00 %.			

Thiodiglykolsäuredimethylanilid

$$\left[C_6H_5N < \begin{matrix} CH_3 \\ CO . CH_2 \end{matrix}\right]_2 . S.$$

Bei dieser Verbindung musste, da dieselbe in Alkohol leicht löslich ist, die vom abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrierte Lösung eingedunstet werden. Der hinterbleibende, ölige Rückstand wurde mit Wasser innig verarbeitet, bis er fest wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol wurden derbe, monokline, glänzende Säulen erhalten, welche bei 115° schmolzen. Sie sind unlöslich in Wasser, werden aber reichlich von Alkohol, Eisessig, Benzol, Essigester gelöst.

Analysen:

I. 0,184 g Substanz gaben 0,4465 g CO_2 = 0,1217 g C = 66,14 % C und 0,1016 g H_2O = 0,0113 g H = 6,13 % H.

II. 0,2014 g Substanz gaben 0,146 g $BaSO_4$ = 0,020 g S = 9,95 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{20}N_2O_2S$:			Gefunden: I.	II.
C_{18}	= 216 =	65,85 %	66,14 %	—
H_{20}	= 20 =	6,09 „	6,13 „	—
N_2	= 28 =	8,56 „	—	—
O_2	= 32 =	9,75 „	—	—
S	= 32 =	9,75 „	—	9,95 %
	328	100,00 %.		

V. Verhalten der Thiodiglykolsäureanilide gegen Oxydationsmittel.

Aus den so erhaltenen Sulfiden wurde nun versucht, durch Einwirkung oxydierender Mittel die entsprechenden Sulfone darzustellen. Als bestes Reagenz erwies sich hier das Kaliumpermanganat, und verlief der Prozess in folgender Weise am günstigsten. Das Sulfid wurde in einer hinreichenden Menge Eisessig gelöst, und in die fast erkaltete Lösung nach und nach unter fortwährendem Umschütteln eine 6—8 % essigsaure Lösung des Permanganats eingetragen, bis eine dauernde Rötung festgestellt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde das Gemisch, um einer Abscheidung des schwerlöslichen Sulfides vorzubeugen, kurze Zeit im Wasserbade erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wurde dann das Reaktionsprodukt mit wässeriger schwefliger Säure entfärbt, der abgeschiedene, fein verteilte, unlösliche Körper abfiltriert und durch Umkrystallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt. Giebt nun auch die beschriebene Methode im allgemeinen den Weg zur Gewinnung dieser Sulfone an, so verläuft der Prozess doch keineswegs immer ganz glatt. Zuweilen kann die Oxydation leicht zu weit gehen, man gewinnt dann weder nach dem Behandeln mit schwefliger Säure, noch nach dem Ausäthern ein Sulfon, sondern es scheint dann eine Zerstörung des Sulfides erfolgt zu sein. Mitunter aber erhält man wohl feste Körper, doch stellen dieselben dann keine einheitlichen Verbindungen dar, es sind Gemische von Sulfid und Sulfon. Ein einheitliches Verfahren, das man, um diese Nachteile auszuschliessen, bei den Oxydationen anzuwenden hat, lässt sich nicht genau angeben, da der einzuschlagende Weg sich in erster Linie nach der grösseren oder geringeren Zersetzlichkeit des zur Oxydation verwendeten Thioäthers richtet.

Für die bei der Oxydation dieser Sulfide entstehenden Sulfone gilt die allgemeine Formel: $(R \cdot NH\,CO\,CH_2)_2 \cdot SO_2$.

Sulfondiessigsäureanilid

$(C_6H_5NH \cdot CO\,CH_2)_2 \cdot SO_2$.

Das Sulfon krystallisiert aus seiner reichlich mit Eisessig versetzten, alkoholischen Lösung beim Erkalten in leichten, weissen, rhombischen Blättchen, welche bei 220° erweichen und bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin, leicht löslich in Eisessig und Essigester, schwer löslich in Alkohol.

Analysen:

I. 0,1718 g Substanz gaben 0,3656 g CO_2 = 0,0997 g C = 58,03 % C und 0,0802 g H_2O = 0,0089 g H = 5,12 % H.

II. 0,1624 g Substanz gaben 0,3474 g CO_2 = 0,0947 g C = 58,33 % C und 0,0746 g H_2O = 0,00828 g H = 5,10 % H.

III. 0,2534 g Substanz gaben 0,1823 g $BaSO_4$ = 0,025 g S = 9,80 % S.

	Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{16}N_2SO_4$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{16}	= 192 =	57,83 %	58,03 %	58,33 %	—
H_{16}	= 16 =	4,84 „	5,12 „	5,10 „	—
N_2	= 28 =	8,43 „	—	—	—
S	= 32 =	9,63 „	—	—	9,80 %
O_4	= 64 =	19,27 „	—	—	—
	332	100,00 %.			

Sulfondiessigsäure-o-toluidid

$$\left[o : C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH.CO.CH_2 \end{matrix}\right]_2 .SO_2.$$

Aus verdünntem Eisessig krystallisiert die Verbindung in weissen, glänzenden, monoklinen Säulen, welche zwischen 225—226° schmelzen. Wenig löslich ist sie in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Essigester, leicht löslich in Eisessig.

Analyse:

I. 0,1658 g Substanz gaben 0,365 g CO_2 = 0,09954 g C = 60,11 % C und 0,0841 g H_2O = 0,00934 g H = 5,64 % H.

	Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{20}N_2SO_4$:		Gefunden: I.
C_{18}	= 216 =	60,00 %	60,11 %
H_{20}	= 20 =	5,56 „	5,64 „
S	= 32 =	8,88 „	—
N_2	= 28 =	7,78 „	—
O_4	= 64 =	17,78 „	—
	360	100,00 %.	

Sulfondiessigsäure-p-toluidid

$$\left[p : C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH.CO.CH_2 \end{matrix}\right]_2 .SO_2.$$

Das braun gefärbte Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von verdünntem Eisessig und Alkohol unter Zusatz

von Tierkohle gereinigt und bildet kleine, weisse, krystallinische Blättchen vom Schmelzpunkt 221°. Das Sulfon ist unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Essigester.

Analyse:

I. 0,167 g Substanz gaben 0,369 g CO_2 = 0,1006 g C = 60,25 % C und 0,0878 g H_2O = 0,00975 g H = 5,84 % H.

Analog der Orthoverbindung enthält das p-Derivat von der unitären Formel $C_{18}H_{20}N_2SO_4$: 60,00 % C, 5,56 % H.

Die Analyse ergab die Werte: 60,25 % C und 5,84 % H.

Sulfondiessigsäure-o-xylidid

$$\left[o : C_6H_3 < \begin{matrix}(CH_3)_2 \\ NH.CO.CH_2\end{matrix}\right]_2.SO_2.$$

Die Gewinnung dieses Sulfons gelang nicht. Es konnte weder nach der oben angeführten Methode, noch durch Oxydation mit Chromsäure erhalten werden. Ebensowenig führte die Oxydation des in Benzol gelösten Sulfides durch Kaliumpermanganat bei Anwendung eines Rührwerkes zum Ziel. Meist wurden gar keine Ausbeuten erhalten; eine geringe im Schmelzpunkt vom Sulfid abweichende Menge erwies sich bei der Analyse als grösstenteils noch aus Sulfid bestehend. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der geringen Beständigkeit des enstandenen Sulfons.

Sulfondiessigsäure-p-xylidid

$$\left[p : C_6H_3 < \begin{matrix}(CH_3)_2 \\ NH.CO.CH_2\end{matrix}\right]_2.SO_2.$$

Das Sulfon scheidet sich aus seiner Lösung in Eisessig in weissen, dünnen, sehr leichten Nadeln ab, welche bei 237° schmelzen. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln wenig oder nicht löslich, reichlicher in Eisessig.

Analyse:

I. 0,1753 g Substanz gaben 0,3983 g CO_2 = 0,1087 g C = 61,96 % C und 0,0988 g H_2O = 0,0109 g H = 6,26 % H.

Berechnet auf die Formel $p : C_{20}H_{24}N_2SO_4$:			Gefunden: I.
C_{20}	= 240 =	61,85 %	61,96 %
H_{24}	= 24 =	6,19 „	6,26 „
N_2	= 28 =	7,24 „	—
S	= 32 =	8,24 „	—
O_4	= 64 =	16,48 „	—
	388	100,00 %.	

Sulfondiessigsäure-p-phenetidid

$$\left[p : C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH.CO\,CH_2 \end{matrix}\right]_2 . SO_2.$$

Aus verdünntem Eisessig krystallisiert das Sulfon in Form rhombischer Blättchen, welche bei 239° schmelzen. Dieselben sind schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, leichter in Eisessig und Essigester.

Analyse:

I. 0,1533 g Substanz gaben 0,3223 g CO_2 = 0,0879 g C = 57,33 % C und 0,081 g H_2O = 0,009 g H = 5,87 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{24}N_2SO_6$:			Gefunden: I.
C_{20}	= 240 =	57,11 %	57,33 %
H_{24}	= 24 =	5,78 „	5,87 „
N_2	= 28 =	6,70 „	—
S	= 32 =	7,65 „	—
O_6	= 96 =	22,76 „	—
	420	100,00 %.	

Sulfondiessigsäuremethylanilid

$$\left[C_6H_5 . N < \begin{matrix} CH_3 \\ CO . CH_2 \end{matrix}\right]_2 . SO_2.$$

Aus verdünntem Eisessig scheidet sich die Verbindung in Form schöner, glänzender, farbloser Nadeln ab, welche bei 152° schmelzen. In Wasser, Aether und Benzol löst sich das Sulfon gar nicht oder nur wenig, wird aber von Essigester, Alkohol und Eisessig reichlich aufgenommen.

Analysen:

I. 0,1798 g Substanz gaben 0,3954 g CO_2 = 0,1078 g C = 59,97 % C und 0,0929 g H_2O = 0,0103 g H = 5,74 % H.

II. 0,2858 g Substanz gaben 0,1826 g $BaSO_4$ = 0,02507 g S = 8,77 % S.

Wie bei den isomeren Verbindungen der beiden Toluidine ausführlich festgestellt, verlangt das Sulfon der Formel $C_{18}H_{20}N_2SO_4$: 60,00 % C, 5,56 % H, 8,88 % S.

Gefunden: I. 59,97 % C, 5,74 % H; II. 8,77 % S.

VI. Einwirkung von Cyankalium auf die chloracetylierten Anilide.

Es wurde nun weiter versucht, das Chloratom gegen die Cyangruppe auszutauschen, um so Verbindungen der allgemeinen Formel $R.NH.CO.CH_2.CN$ zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung der Chloracetylverbindungen mit einer wässerig alkoholischen Lösung von Cyankalium in geringem Ueberschuss im Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom Chlorkalium abfiltriert, das Filtrat noch etwas mit Wasser verdünnt und zur Krystallisation gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisieren gereinigt. Nach diesem Verfahren gelang es

jedoch nicht beim o-Toluidin, o-Xylidin, p-Phenetidin die gewünschten Cyanverbindungen zu erhalten. Die vom Chlorkalium abfiltrierte Lösung schied keine Krystalle ab, auch nicht nach weiterem Verdünnen mit Wasser. Versucht man durch Eindunsten derselben die Körper abzuscheiden, so resultieren tiefrotbraun gefärbte, schmierige Rückstände, die auf keine Weise zu reinigen waren, da die schmierigen Zersetzungsprodukte in alle Lösungsmittel eingehen.

Erhalten wurde das schon von Quenda[1]) durch Einwirkung von Cyanessigester auf Anilin gewonnene Cyanacetanilid vom Schmelzpunkt 198,5—200° und das in gleicher Weise von Guareschi[2]) dargestellte Cyanacetmonomethylanilid vom Schmelzpunkt 86—87,5°. Beide Verbindungen wurden durch Vergleichung ihrer physikalischen Eigenschaften und Feststellung ihres Schmelzpunktes identifiziert. Dargestellt wurden ferner die Cyanacetylverbindungen des p-Toluidins und p-Xylidins.

Cyanacet-p-toluidid

$$p : C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH \,.\, CO \,.\, CH_2CN \end{matrix}.$$

Der Körper krystallisiert aus der verdünnten alkoholischen Lösung in feinen, glänzend weissen, monoklinen Blättchen vom Schmelzpunkt 180°. Dieselben sind unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Analysen:

I. 0,1678 g Substanz gaben 0,4263 g CO_2 = 0,1162 g C = 69,28 % C und 0,0896 g H_2O = 0,00965 g H = 5,75 % H.

II. 0,1983 g Substanz gaben bei 758 mm Barometerstand und 20° C. 28,3 ccm feuchten Stickstoff = 16,28 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{10}N_2O$:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120 =	68,95 %	69,28 %	—
H_{10}	= 10 =	5,74 „	5,75 „	—
N_2	= 28 =	16,09 „	—	16,28 %
O	= 16 =	9,22 „	—	—
	174	100,00 %.		

Cyanacet-p-xylidid

$$p : C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ NH \,.\, CO \,.\, CH_2CN \end{matrix}.$$

Aus Alkohol scheidet sich der Körper in wohl ausgebildeten, glänzenden farblosen Nadeln ab, welche bei 167° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

[1]) Beilstein II (Privatm.) 363.

[2]) Ebenda (Privatm.) 366.

Analysen:

I. 0,1868 g Substanz gaben 0,4802 g CO_2 = 0,1309 g C = 70,10 % C und 0,111 g H_2O = 0,01237 g H = 6,62 % H.

II. 0,1682 g Substanz gaben bei 757 mm Barometerstand und 22° C. 21,8 ccm feuchten Stickstoff = 14,60 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{12}N_2O$:			Gefunden: I.	II.
C_{11} =	132 =	70,21 %	70,10 %	—
H_{12} =	12 =	6,39 „	6,62 „	—
N_2 =	28 =	14,89 „	—	14,60 %
O =	16 =	8,51 „	—	—
	188	100,00 %.		

VII. Versuche, aus den Cyanacetylverbindungen durch Verseifung die zugehörigen Säuren darzustellen.

Es wurde nun versucht, in den dargestellten Cyanverbindungen die Cyangruppe zu verseifen, um so zu Säuren der allgemeinen Formel

$$R . NH . CO . CH_2COOH$$

zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde die betr. Cyanverbindung mit konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden lang im geschlossenen Rohr auf ca. 140° erhitzt. Nach dieser Zeit zeigte der Rohrinhalt reichliche Abscheidung von nadelförmigen Krystallen und beim Oeffnen des Rohrs wurde eine heftige Gasentwickelung beobachtet. Die abfiltrierten Krystalle waren in Wasser leicht löslich und wurden durch geeignete Reaktionen als salzsaures Salz des in Frage stehenden Amins erkannt. Weitere Mengen desselben krystallisierten beim Eindampfen der salzsauren Lösung aus, welche nach dem Abfiltrieren derselben mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und zur Trockne verdampft wurde. Im Rückstand liess sich sowohl Essigsäure wie Ammoniak nachweisen. Der diesen Thatsachen zu Grunde liegende chemische Prozess ist folgender:

$$R . NH . CO CH_2 CN + 2HCl + 3H_2O =$$
$$R . NH_2 . HCl + CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl.$$

Es wurde also der ganze Acetylrest abgespalten und zu Malonsäure verseift unter Bildung des salzsauren Amins. Die entstandene Malonsäure aber zerfällt schon bei einer 132° übersteigenden Temperatur glatt in Essigsäure und Kohlendioxyd.

$$CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + CH_3 . COOH.$$

Es konnte daher später nur Essigsäure nachgewiesen werden und erklärt sich aus diesem Zerfall der Malonsäure die schon erwähnte

lebhafte Gasentwickelung beim Oeffnen des Rohres. Verschiedene andere unter gewöhnlichem Druck mit verdünnnter Salzsäure oder Schwefelsäure angestellte Versuche führten ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis, sondern verliefen in gleicher Weise unter Zersetzung des Ausgangsmaterials.

VIII. Einwirkung von Rhodankalium auf die Chloracetylanilide.

Um das Verhalten der Chloracetylverbindungen gegen Rhodankalium zu prüfen, wurden die alkoholischen Lösungen derselben mit alkoholischer Rhodankaliumlösung etwa eine halbe Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Die vom abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrierte Lösung wurde dann entweder zur Krystallisation gestellt oder, falls keine Abscheidung eines krystallinischen Körpers erfolgte, auf ein kleines Volumen eingedampft, und mit kaltem Wasser der Körper abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln teilweise unter Zusatz von Tierkohle gelang es bei allen Chloracetaniliden Rhodanacetylverbindungen in reinem Zustande darzustellen, deren Bildung die folgende allgemein giltige Gleichung veranschaulicht:

$$R.NH.CO\,CH_2\,Cl + KSCN = KCl + RNH.CO.CH_2SCN.$$

Rhodanacetanilid

$$C_6H_5.NH.CO.CH_2.SCN.$$

Durch Abscheidung aus der konzentrierten alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man den Körper in Form feiner, glänzend weisser Nädelchen, welche zwischen 86—87° schmelzen. Dieselben sind nicht löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht dagegen in Aethylalkohol, Benzol, Eisessig, Essigester.

Analysen:

I. 0,1708 g Substanz gaben 0,3524 g CO_2 = 0,0961 g C = 56,26 % C und 0,068 g H_2O = 0,0075 g H = 4,42 % H.

II. 0,1879 g Substanz gaben bei 750 mm Barometerstand und 24° C. 25 ccm feuchten Stickstoff = 18,86 % N.

III. 0,1759 g Substanz gaben 0,2174 g $BaSO_4$ = 0,0298 g S = 16,96 %

Berechnet auf die Formel $C_9H_8N_2SO$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_9 =	108 =	56,25 %	56,26 %	—	—
H_8 =	8 =	4,18 „	4,42 „	—	—
N_2 =	28 =	14,58 „	—	14,86 %	—
O =	16 =	8,33 „	—	—	—
S =	32 =	16,66 „	—	—	16,96 %
	192	100,00 %.			

Rhodanacet-o-toluidid

$$o: C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH.CO.CH_2.SCN. \end{matrix}$$

Aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisiert die Verbindung in sehr feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103°. Dieselben sind wenig löslich in Wasser, löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

Analysen:

I. 0,2035 g Substanz gaben bei 750 mm Barometerstand und 25°, 24,5 ccm feuchten Stickstoff = 13,24 % N.

II. 0,2258 g Substanz gaben 0,2492 g $BaSO_4$ = 0,0342 g S = 15,15 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{10}N_2SO$:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120 =	58,25 %	—	—
H_{10}	= 10 =	4,85 „	—	—
N_2	= 28 =	13,59 „	13,24 %	—
S	= 32 =	15,55 „	—	15,15 %
O	= 16 =	7,76 „	—	—
	206	100,00 %.		

Rhodanacet-p-toluidid

$$p: C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH.CO\,CH_2.SCN. \end{matrix}$$

Man erhält diesen Körper aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung in feinen, schwach gefärbten, bei 125—126° schmelzenden Nadeln, welche in heissem Wasser und den übrigen Lösungsmitteln reichlich löslich sind.

Analysen:

I. 0,2234 g Substanz gaben bei 23°, 752 mm Barometerstand 27,3 ccm feuchten Stickstoff = 13,62 % N.

II. 0,2682 g Substanz gaben 0,3052 g $BaSO_4$ = 0,0419 g S = 15,62 % S.

Analog den oben ausführlich erwähnten Werten der o: Verbindung enthält die Formel $C_{10}H_{10}N_2SO$ 13,59 % N und 15,55 % S.

Gefunden wurde: I. 13,62 % N und II. 15,62 % S.

Rhodanacet-o(α)-xylidid

$$o(\alpha): C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ NH.CO.CH_2SCN. \end{matrix}$$

Durch Ausfällen der mit Tierkohle entfärbten, eingeengten alkoholischen Lösung erhält man das Rhodanacetorthoxylidid als weisse, rhombische Blättchen, welche bei 102° schmelzen. In Wasser und Ligroin sind dieselben wenig löslich, leicht dagegen in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol.

Analysen:

I. 0,1914 g Substanz gaben bei 753 mm Barometerstand und 25° C. 22 ccm feuchten Stickstoff = 12,83 % N.

II. 0,2058 g Substanz gaben 0,2227 g $BaSO_4$ = 0,03058 g S = 14,86 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{12}N_2SO$:			Gefunden I.	Gefunden II.
C_{11}	= 132 =	60,00 %	—	—
H_{12}	= 12 =	5,45 „	—	—
N_2	= 28 =	12,74 „	12,83 %	—
O	= 16 =	7,27 „	—	—
S	= 32 =	14,54 „	—	14,86 %
	220	100,00 %.		

Rhodanacet-p-xylidid

$$p: C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{NH \cdot CO\,CH_2 \cdot SCN}.$$

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in weissen, feinen verfilzten Nadeln, welche bei 133° schmelzen. Dieselben sind schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester.

Analysen:

I. 0,2427 g Substanz gaben bei 760 mm Druck und 23° C. 27,3 ccm feuchten Stickstoff = 12,67 % N.

II. 0,206 g Substanz gaben 0,2242 g $BaSO_4$ = 0,03079 g S = 14,94 % S.

Nach den Berechnungen bei der o:Verbindung enthält die Formel $p: C_{11}H_{12}N_2SO$ 12,74 % N und 14,54 % S.

Die Analyse ergab: I. 12,67 % N und II. 14,94 % S.

Rhodanacet-p-phenetidid

$$C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH \cdot CO\,CH_2\,SCN}.$$

Die Verbindung gewinnt man nach dem Ausfällen mit Wasser durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Eisessig in schwach gelblich gefärbten, büscheligen Krystallen, welche zwischen 164—165° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Aether und Ligroin, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Essigester.

Analysen:

I. 0,2172 g Substanz gaben bei 759 mm Barometerstand und 25° C. 22 ccm feuchten Stickstoff = 11,68 % N.

II. 0,1937 g Substanz gaben 0,1988 g $BaSO_4$ = 0,0273 g S = 13,73 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{12}O_2NS$:			Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{11}	= 132 =	55,93 %	—	—
H_{12}	= 12 =	5,08 „	—	—
O_2	= 32 =	13,55 „	—	—
N_2	= 28 =	11,89 „	11,68 %	—
S	= 32 =	13,55 „	—	13,73 %
	236	100,00 %.		

Rhodanacetmethylanilid

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_3\\CO\cdot CH_2SCN.\end{matrix}$$

Das Rhodanacetmethylanilid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in derben, weissen, monoklinen Säulen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 69°. In Wasser sind dieselben nur wenig löslich, leicht aber in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Essigester.

Analysen:

I. 0,2160 g Substanz gaben bei 21°, 752 mm Barometerstand, 26 ccm feuchten Stickstoff = 13,55 % N.

II. 0,2054 g Substanz gaben 0,2365 g $BaSO_4$ = 0,03248 g S = 15,81 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{10}N_2SO$:			Gefunden: I.	II.
C_{10} = 120	=	58,25 %	—	—
H_{10} = 10	=	4,85 „	—	—
N_2 = 28	=	13,59 „	13,55 %	—
O = 16	=	7,76 „	—	—
S = 32	=	15,55 „	—	15,81 %
206		100,00 %.		

Zusammenstellung der Untersuchungs-Resultate.

I. Als Ausgangsmaterial dienten folgende chloracetylierten Anilide:

Chloracetanilid	Schmelzpunkt	134°
Chloracet-o-toluidid	„	111°
Chloracet-p-toluidid	„	164°
Chloracet-o-(α)-xylidid	„	109°
Chloracet-p-xylidid	„	153°
Chloracet-p-phenetidid	„	148°
Chloracetmethylanilid	„	70°

II. Durch Einwirkung von benzol- und p-toluolsulfinsaurem Salz auf die Chloracetylderivate wurden erhalten:

Phenylsulfonacetanilid	Schmelzpunkt	142°
p-Tolylsulfonacetanilid	„	168°
Phenylsulfonacet-o-toluidid	„	150°
p-Tolylsulfonacet-o-toluidid	„	129°
Phenylsulfonacet-p-toluidid	„	153°
p-Tolylsulfonacet-p-toluidid	„	157°
Phenylsulfonacet-o-(α)-xylidid	„	141°
p-Tolylsulfonacet-o-(α)-xylidid	„	153-154°
Phenylsulfonacet-p-xylidid	„	143°
p-Tolylsulfonacet-p-xylidid	„	160°
Phenylsulfonacet-p-phenetidid	„	151°
p-Tolylsulfonacet-p-phenetidid	„	156°

Phenylsulfonacetmethylanilid . . . . . „ 125°
p-Tolylsulfonacetmethylanilid . . . . . „ 112°

III. Durch alkoholisches Kalihydrat wurden die Phenyl- und Tolylsulfonacetylderivate gespalten in das freie Amin und das entsprechende Sulfon:

Methylphenylsulfon . . . . . Schmelzpunkt 88°
Methyl-p-Tolylsulfon . . . . . „ 86-87°

IV. Bei Behandlung der Chloracetylderivate mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entstanden die Anilide der Thiodiglycolsäure:

Thiodiglycolsäuredianilid . . . . . Schmelzpunkt 169°
Thiodiglycolsäuredi-o-toluidid . . . . „ 190°
Thiodiglycolsäuredi-p-toluidid . . . . „ 194°
Thiodiglycolsäuredi-o-(α)-xylidid . . . . „ 194°
Thiodiglycolsäuredi-p-xylidid . . . . . „ 210°
Thiodiglykolsäuredi-p-phenetidid . . . . „ 221°
Thiodiglycolsäuredimethylanilid . . . . „ 115°

V. Aus den dargestellten Sulfiden konnten durch Oxydation mit Kaliumpermanganat folgende Sulfone erhalten werden:

Sulfondiessigsäureanilid . . . . . Schmpkt. 220-225°
Sulfondiessigsäure-o-toluidid . . . . . „ 225-226°
Sulfondiessigsäure-p-toluidid . . . . . „ 221°
Sulfondiessigsäure-p-xylidid . . . . . „ 237°
Sulfondiessigsäure-p-phenetidid . . . . „ 239°
Sulfondiessigsäuremethylanilid . . . . „ 152°

VI. Beim Behandeln der Chloracetanilide mit Cyankalium entstanden:

Cyanacetanilid . . . . . Schmpkt. 198,5-200°
Cyanacetmethylanilid . . . . . „ 86-87,5°
Cyanacet-p-toluidid . . . . . „ 180°
Cyanacet-p-xylidid . . . . . „ 167°

VII. Mit Rhodankalium setzten sich die Chloracetylanilide um zu:

Rhodanacetanilid . . . . . Schmelzpkt. 86-87°
Rhodanacet-o-toluidid . . . . . „ 102-103°
Rhodanacet-p-toluidid . . . . . „ 125°
Rhodanacet-o-(α)-xylidid . . . . . „ 102°
Rhodanacet-p-xylidid . . . . . „ 133°
Rhodanacet-p-phenetidid . . . . . „ 164-165°
Rhodanacetmethylanilid . . . . . „ 69°

Nicht isoliert konnten die Cyanacetylverbindungen des o-Toluidins, (α)o-Xylidins und des p-Phenetidins werden. Die Oxydation der dargestellten Sulfide zu den entsprechenden Sulfonen führte nur bei der Verbindung des (α)o-Xylidins zu keinem befriedigenden Ergebniss.